

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-83818

(43)公開日 平成10年(1998)3月31日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/62		H 0 1 M	4/62 Z
	4/02			4/02 C
	4/58			4/58
	10/40			10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平8-236160	(71)出願人	000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(22)出願日	平成8年(1996)9月6日	(72)発明者	▲吉▼川 正則 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内
		(72)発明者	井川 享子 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内
		(72)発明者	山内 修子 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 式会社日立製作所日立研究所内
		(74)代理人	弁理士 小川 勝男
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】携帯用機器の起動時あるいは電気自動車の発車時等の大電流の消費に対して安定した特性の電池が得られていない。

【解決手段】金属、酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物あるいはケイ化物の化合物と黒鉛あるいは非晶質炭素との複合材料を正極活物質の導電剤に用い電極内部の電子伝導性を向上させ、放電時のレート特性を改善する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】負極、正極、リチウム塩を含む非水電解液から構成されるリチウム二次電池において、金属酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物あるいはケイ化物の中から選択された少なくとも1種の化合物と黒鉛系炭素材あるいは非晶系炭素材との複合材料を上記正極における正極活物質の導電剤に用いることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】請求項1において、上記正極活物質が LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ あるいは $\text{LiMn}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ （ Me ：遷移金属または3B元素）の中から選択された少なくとも1種の化合物で構成されているリチウム二次電池。

【請求項3】請求項1において、上記金属が Ta 、 Ti 、 Zr あるいは Al の中から選択された少なくとも1種の金属で構成されているリチウム二次電池。

【請求項4】請求項1において、上記酸化物が CrO_2 、 Fe_3O_4 、 IrO_2 、 MoO_2 、 NbO 、 NbO_2 、 OsO_2 、 PtO_2 、 ReO_2 、 ReO_3 、 RhO_2 、 RuO_2 、 Ti_4O_7 、 WO_2 、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 、 V_2O_3 、 V_4O_7 、 V_5O_9 、 V_6O_{11} 、 V_7O_{13} 、 V_8O_{15} あるいは V_6O_{13} の中から選択された少なくとも1種の酸化物で構成されているリチウム二次電池。

【請求項5】請求項1において、上記窒化物が BN 、 NbN 、 Ta_2N 、 TiN 、 VN あるいは ZrN の中から選択された少なくとも1種の窒化物で構成されているリチウム二次電池。

【請求項6】請求項1において、上記炭化物が B_4C 、 HfC 、 MoC 、 NbC 、 SiC 、 TaC 、 TiC 、 VC 、 WC あるいは ZrC の中から選択された少なくとも1種の炭化物で構成されているリチウム二次電池。

【請求項7】請求項1において、上記ホウ化物が CrB_2 、 HfB_2 、 MoB 、 NbB 、 TaB 、 TiB_2 あるいは ZrB_2 の中から選択された少なくとも1種のホウ化物で構成されているリチウム二次電池。

【請求項8】請求項1において、上記ケイ化物が MoSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 TiSi_2 、 VSi_2 あるいは WSi_2 の中から選択された少なくとも1種のケイ化物で構成されているリチウム二次電池。

【請求項9】請求項1において、上記負極が、主として非晶質系炭素、黒鉛系炭素、金属担持非晶質系炭素あるいは金属担持黒鉛系炭素の中から選択された少なくとも1種の材料で構成されているリチウム二次電池。

【請求項10】請求項1に記載の上記電池を電源として用いた携帯用情報通信端末機器、携帯用ビデオおよびパソコン。

【請求項11】請求項1に記載の上記電池を電源として用いた家庭用電化製品。

【請求項12】請求項1に記載の上記電池を電源として

用いた電力用電力貯蔵システム。

【請求項13】請求項1に記載の電池を電源として用いた電気自動車。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解液を用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】情報化社会の発達に伴ってパソコン、携帯電話等の普及が、今後益々増大することが予想されるが、これに伴い携帯用機器の電源である電池の高エネルギー密度化、高容量化が益々要求されている。非水電解液を用いたリチウム二次電池は電池電圧が高く高エネルギー密度であるため、開発が盛んであり、実用化された電池も一部ある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来の電池は電極の導電剤に黒鉛（特公平5-52026号公報）あるいは非晶質炭素系のカーボンブラック（特公平6-26124号公報）が用いられている。しかし、パソコン、携帯電話、携帯用ビデオ機器等の電源として電池を搭載するには出力密度の高い電池が必要である。すなわち、これら機器の起動時には大電流が消費されるため、急速放電に耐える電池性能が要求される。また大型電池においても、例えば電気自動車などでは発進時には極めて大きな出力が必要であり、良好な急速放電性能が要求される。黒鉛あるいは非晶質炭素を用いた場合、十分な放電特性が得られていない。例えば、放電レートを 0.25C （4時間率）から 2C （30分率）に上げると放電容量は $20\sim 30\%$ 程度低下する。このように放電レートを上げると、それに伴いサイクル特性も低下し、満足できる電池寿命が得られなくなる。このような放電特性を左右する要因は、正極の電極内の電子伝導性が最も支配的であると考えられる。電極内の電子伝導性の向上を図るには導電剤である黒鉛あるいは非晶質炭素の量を増加させればよいが、その場合、電極に占める導電剤の割合が大きくなるため、電池の重要な特性の一つである体積エネルギー密度が低下する。すなわち、高い体積エネルギー密度を保ちながら、電極内の電子伝導性を向上させることが、実用的な電池を開発する上で重要である。

【0004】本発明の目的は、急速放電特性が良好でしかも高容量であるリチウム二次電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上述した課題を解決するには、従来からの黒鉛あるいは非晶質炭素以外の導電剤の開発が不可欠である。黒鉛は結晶構造が層状であり、その構造を反映して電子伝導機構が二次元的である。すなわち、 a 、 b 面内の電子伝導性は良好であるが面間の電気伝導性は極めて低く、電子伝導の異方性が大きい。黒

鉛、正極活物質、結着剤とからなる合剤を集電体のアルミニウム箔あるいはステンレス箔に塗布、プレスした場合、黒鉛粉末が鱗片状であるため、電子伝導性の高いa面が箔と平行に配向しやすく、電極内の厚み方向の電子伝導性が低下しやすくなる傾向がある。このため、高いレートで充放電を行った場合、十分な充放電特性が得られない。一方、非晶質炭素は比表面積が極めて大きく活物質との接触面積を大きくできる導電剤として優れた点を有しており、電子伝導性の異方性も黒鉛に比較すると小さい利点がある。しかし、黒鉛よりも電子伝導性が

【0006】このような黒鉛あるいは非晶質炭素の欠点を改良するために、種々検討した結果、電子伝導性を有しており、しかもその電子伝導性の異方性が小さい材料と黒鉛あるいは非晶質炭素との複合材料を導電材に用いることにより顕著な放電特性の向上が認められた。黒鉛あるいは非晶質炭素と複合化する材料は、金属、酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物あるいはケイ化物といった材料が好適である。これらの複合化した材料に結着剤および正極活物質を加えた合剤を、塗布、プレスすることにより、黒鉛を用いた場合とは異なり、電極内の電子伝導性の異方性が小さく、また、電極内の厚み方向の電子伝導性の高い正極を得ることができる。また、非晶質炭素よりも電子伝導性が高い材料を用いて複合化させた場合、比表面積が大きい非晶質炭素の特徴を生かしながら電極内の電子伝導性を高めることができる。

【0007】本発明の複合化に用いられる金属はTa, Ti, ZrあるいはAlが、酸化物はCrO₂, Fe₃O₄, IrO₂, MoO₂, NbO, NbO₂, OsO₂, PtO₂, ReO₂, ReO₃, RhO₂, RuO₂, Ti₄O₇, WO₂, W₁₈O₄₉, V₂O₃, V₄O₇, V₅O₉, V₆O₁₁, V₇O₁₃, V₈O₁₅あるいはV₆O₁₃が、窒化物はBN, NbN, Ta₂N, TiN, VNあるいはZrNが、炭化物はB₄C, HfC, MoC, NbC, SiC, TaC, TiC, VC, WCあるいはZrCが、ホウ化物はCrB₂, HfB₂, MoB, NbB, TaB, TiB₂あるいはZrB₂が、ケイ化物はMoSi₂, NbSi₂, TaSi₂, TiSi₂, VSi₂あるいはWSi₂が好適である。これらの化合物と黒鉛系炭素あるいは非晶質炭素と複合化した材料を導電剤に用い、これに結着剤および正極活物質を加えて混練した正極合剤をアルミニウム箔あるいはステンレス箔に塗布、プレスすることにより正極を構成することができる。正極活物質はLiNiO₂, LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiNi_{1-x}Me_xO₂, LiCo_{1-x}Me_xO₂あるいはLiMn_{2-x}Me_xO₄ (Me:遷移金属または3B元素の中から少なくとも1種)等のリチウム含有遷移金属酸化物より少なくとも1種以上選ばれた化合物を用いることができる。

【0008】一方、負極は非晶質系炭素材、黒鉛系炭素

材、金属担持非晶質系炭素材あるいは金属担持黒鉛系炭素材が好適であり、これらの材料のいずれを用いても本発明の目的は達成される。

【0009】さらに、電解質は、例えばプロピレンカーボネート、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホオキシド、アセトニトリル、ニトロメタン、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシエタン、ジオキソラン誘導体、ジエチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、スルホラン、3-メチルー2-オキサゾリジノンおよびこれらのハロゲン化合物等より少なくとも1種選ばれた非水溶媒に、例えばLiClO₄, LiAlCl₄, LiAsF₆, LiBF₄, LiPF₆, LiSbF₆, LiB₁₀C₁₀, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiCl, LiBr, LiI, 低級脂肪族カルボン酸リチウム、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム等より少なくとも1種選ばれたリチウム塩を溶解させた有機電解液あるいはリチウムイオンの伝導性を有する固体電解質あるいはゲル状電解質あるいは熔融塩等一般に炭素系材料、リチウム金属、あるいはリチウム合金を負極活物質として用いた電池で使用される既知の電解質を用いることができる。また、電池の構成上の必要性に応じて微孔性セパレータを用いても本発明の効果はなんら損なわれない。

【0010】本発明の電池の用途は、特に限定されないが、例えばノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤ、携帯電話、コードレスフォン機、ページャ、ハンディターミナル、携帯コピー、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバ、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバ、音声入力機、メモリカード、バックアップ電源、テープレコーダ、ラジオ、ヘッドホンステレオ、携帯プリンタ、ハンディクリーナ、ポータブルCD、ビデオムービー、ナビゲーションシステム等の機器用の電源や、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、オープン電子レンジ、食器洗器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、照明機器、玩具、ロードコンディショナ、医療機器、電気自動車、ゴルフカート、電動カート等の電源として使用することができる。また、これら民生用の他にも大型電力貯蔵用システム、軍需用、宇宙用にも使用可能である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げ、本発明を説

明する。

【0012】(実施例1) 正極の導電剤として、黒鉛と次の6種類の化合物、Al, CrO₂, TiN, B₄C, MoB, TiSi₂とを複合化した材料を用いた。黒鉛と複合化する化合物とを重量比1:4に秤量し、遊星ボールミルで回転数250rpm、アルゴン雰囲気下で15時間処理し、複合化した。この複合導電剤(6重量%)と正極活物質LiCoO₂(87重量%)および結着剤のポリフッ化ビニリデン(7重量%)をらいかい機で30分間混練し正極合剤とした。この合剤を厚さ20μmのアルミニウム箔の両面に塗布し正極とした。負極には、黒鉛(93重量%)と結着剤のポリフッ化ビニリデン(7重量%)をらいかい機で30分混練した合剤を厚さ30μm銅箔に両面塗布したものを用いた。正負両極はプレス機で圧延成型し、端子をスポット溶接した後1*

表 1

	複 合 導 電 剤	放電レートC (%)				
		0.25C	0.5C	1C	2C	3C
実施例1	Al/黒鉛	100	99	99	96	90
	CrO ₂ /黒鉛	100	98	98	95	90
	TiN/黒鉛	100	99	98	96	89
	B ₄ C/黒鉛	100	99	98	94	89
	MoB/黒鉛	100	99	99	95	88
	TiSi ₂ /黒鉛	100	98	98	94	89
比較例1	黒鉛	100	95	90	78	68

【0014】(比較例1) 導電剤の黒鉛(6重量%)と正極活物質LiCoO₂(87重量%)および結着剤のポリフッ化ビニリデン(7重量%)をらいかい機で30分混練し正極合剤とした。導電剤に黒鉛を用いた以外、すなわち、負極、電解液等の電池構成および電池作製方法は実施例1と同様である。製作した電池のレート特性試験結果を実施例1の結果と共に表1に示す。実施例1の複合導電剤を用いた場合は3Cの放電レートでも90%程度の容量を保持しているが、黒鉛単独の導電剤を用いた場合は2Cの放電レートですでに80%程度と容量保※

表 2

	複 合 導 電 剤	放電レートC (%)				
		0.25C	0.5C	1C	2C	3C
実施例2	Ti/黒鉛	100	98	97	94	88
	NbO/黒鉛	100	98	98	94	87
	VN/黒鉛	100	99	98	95	89
	SiC/黒鉛	100	99	98	94	89
	CrB ₂ /黒鉛	100	98	99	96	90
	MoSi ₂ /黒鉛	100	99	98	94	89
比較例2	黒鉛	100	94	88	77	66

【0017】(比較例2) 正極導電剤に黒鉛を用いた以外は実施例2と同様に電池を作製した。レート特性の結果を実施例2と共に表2に示す。実施例2の複合導電剤★50

*50℃で5時間乾燥した。微孔性ポリプロピレン製セパレータを介して正極と負極を積層し、これを渦巻き状に捲回し、電池缶に挿入した。負極端子は電池缶に正極端子は電池蓋に溶接した。電解液にはLiPF₆をエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に1モル濃度に溶解したものをを用いた。電池缶内に電解液を注液後、電池蓋をかしめて円筒形電池を作製した。電池は充電電圧4.2V、放電電圧2.7Vの条件でレート特性試験に供した。なお、レート特性試験は0.25C, 0.5C, 1C, 2C, 3Cの5条件で行った。結果を表1に示す。なお、放電容量は0.25Cを100%として示した。

【0013】

【表1】

※持率は低下している。

【0015】(実施例2) 正極の導電剤として、黒鉛と次の6種類の化合物、Ti, NbO, VN, SiC, CrB₂, MoSi₂とを複合化した材料を用いた。正極活物質にはLiMn₂O₄を、負極活物質には非晶質炭素を各々用いた。その他電池構成材料、電池作製方法は実施例1と同じである。レート特性の結果を表2に示す。

【0016】

【表2】

★を用いた場合は3Cの放電レートでも90%程度の容量を保持しているが、黒鉛単独の導電剤を用いた場合、容量保持率は2Cの放電レートで80%弱、3Cの放電レ

ートで70%弱と低下している。

【0018】(実施例3)正極の導電剤として、非晶質炭素と次の6種類の化合物、 Zr 、 MoO_2 、 ZrN 、 TiC 、 ZrB_2 、 VSi_2 とを複合化した材料を用いた。正極活物質には $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ を、負極活*

*物質にはAg担持黒鉛を各々用いた。その他電池構成材料、電池作製方法は実施例1と同じである。レート特性の結果を表3に示す。

【0019】

【表3】

表 3

	複合導電剤	放電レートC(%)				
		0.25C	0.5C	1C	2C	3C
実施例3	Zr/非晶質炭素	100	100	99	96	91
	MoO ₂ /非晶質炭素	100	99	99	95	90
	ZrN/非晶質炭素	100	99	98	96	92
	TiC/非晶質炭素	100	100	98	95	90
	ZrB ₂ /非晶質炭素	100	99	99	95	90
	VSi ₂ /非晶質炭素	100	100	99	96	91
比較例3	非晶質炭素	100	97	93	82	71

【0020】(比較例3)正極導電剤に非晶質炭素を用いた以外は実施例3と同様に電池を作製した。レート特性の結果を実施例3と共に表3に示す。実施例3の複合導電剤を用いた場合は3Cの放電レートでも90%強の容量を保持しているが、非晶質炭素単独の導電剤を用いた場合、容量保持率は2Cの放電レートで80%強、3Cの放電レートで70%強と低下している。

【0021】(実施例4)正極の導電剤として、非晶質炭素と次の6種類の化合物、 Al 、 WO_2 、 ZrN 、 W 、 TiB_2 、 WSi_2 とを複合化した材料を用いた。正*

※極活物質には $LiMn_{1.9}Co_{0.1}O_4$ を、負極活物質にはAg担持非晶質炭素を各々用いた。その他電池構成材料、電池作製方法は実施例1と同じである。レート特性の結果を表4に示す。

【0022】(比較例4)正極導電剤に非晶質炭素を用いた以外は実施例4と同様に電池を作製した。レート特性の結果を実施例4と共に表4に示す。

【0023】

【表4】

表 4

	複合導電剤	放電レートC(%)				
		0.25C	0.5C	1C	2C	3C
実施例4	Al/非晶質炭素	100	99	98	95	90
	WO ₂ /非晶質炭素	100	100	99	96	91
	NbN/非晶質炭素	100	99	99	95	91
	WC/非晶質炭素	100	99	98	95	90
	TiB ₂ /非晶質炭素	100	100	99	96	92
	WSi ₂ /非晶質炭素	100	100	99	95	90
比較例4	非晶質炭素	100	96	91	83	70

【0024】実施例4の複合導電剤を用いた場合は3Cの放電レートでも90%強の容量を保持しているが、非晶質炭素単独の導電剤を用いた場合、容量保持率は2Cの放電レートで80%強、3Cの放電レートで70%と低下している。

★【0025】

【発明の効果】本発明によりレート特性の良好な電池が得られ、これにより、携帯機器の起動時あるいは電気自動車の発車時等の大電流の消費に対して安定した特性が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 安藤 寿
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 村中 廉
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 堂園 利徳
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所日立研究所内